```
🤊 s 1970:80236/an
              1 1970:80236/AN
L2
=> d all
      ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN
Ŀ2
    Full
    Text
          References
AN
      1970:80236 CAPLUS
DN
      72:80236
      Entered STN: 12 May 1984
ED
      Heat- and oxidation-stable polypropylene fibers
TI
      Nakatsuka, Kazuo; Ide, Fumio; Itoh, Kazuo
IN
      Mitsubishi Rayon Co., Ltd.
PA
      Jpn. Tokkyo Koho, 5 pp.
SO
      CODEN: JAXXAD
     Patent
DT
     Japanese
LΑ
INCL 25H31
CC
     39 (Textiles)
FAN.CNT 1
                       KIND
                                            APPLICATION NO.
                               DATE
      PATENT NO.
                         _ _ _ _
                                 _____
 PI JP 44024274
                         B4
                                 19691014
                                             J₽
                                                                   19660202
 CLASS
PATENT NO. CLASS PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
 JP 44024274
                INCL
                        25H31
     The thermal stability and oxidn. resistance of polypropylene fibers are
      improved by incorporating an adduct of glycidyl methacrylate-styrene
      copolymer and p-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionamido)phenol into
      the polymer, didodecyl 3,3'-thiodipropionate being used as a synergist.
      For example, polypropylene fibers contg. 1.5% of the adduct had thermal
      stability (140? air) 88 hr (82 hr after dry cleaning) compared with
      78 hr (28 hr) for fibers contg. RA-1076 instead of the adduct.
      polypropylene fibers stabilizing; fibers polypropylene stabilizing; heat
 st
      stable polypropylene fibers; oxidn resistant polypropylene fibers;
      glycidyl methacrylate styrene copolymers; styrene glycidyl methacrylate
      copolymers
      Antioxidants, uses and miscellaneous
         (glycidyl methacrylate-styrene polymer reaction products with
         hydrocinnamanilide hydroxy deriv., propene polymer fibers contg.)
      Fiber, propene polymer
      RL: USES (Uses)
         (heat- and oxidn.-stable, contg. glycidyl methacrylate-styrene polymer
         adduct with hydrocinnamanilide hydroxy deriv.)
 IT
      Heat, chemical and physical effects
         (stabilizers, glycidyl methacrylate-styrene polymer reaction products
         with hydrocinnamanilide hydroxy deriv., propene polymer fibers contg.)
 IT
      123-28-4
      RL: USES (Uses)
         (antioxidant synergist, propene polymer fibers contg.)
      20213-45-0
 IT
      RL: USES (Uses)
         (reaction products with glycidyl methacrylate-styrene polymers, heat-
         and oxidn.-stable propene polymer fibers contg.)
      25167-42-4, uses and miscellaneous
 IT
      RL: USES (Uses)
          (reaction products with hydrocinnamanilide hydroxy deriv., heat- and
         oxidn.-stable propene polymer fibers contg.)
```

AN4 3/2/2007

國日本分類	日本国	特許厅	⑪特 許 出 願 公 告
25 H 31 25 H 05 26 B 151	⑩特 許	公 報	昭44—24274
13 O 11 26 B 13 26 B 12 26 O 11 42 D 21	13 #1	- ти	④公告 昭和 44 年(1969)10月14 日発明の数 2(全5頁)

②安定なポリオレフイン組成物

昭41-5971 20特

22)出 昭41(1966)2月2日

者 中塚和夫 70発 明

大竹市小方町鞍掛1760

井手文雄 冒

大竹市西栄2の5の7

固 伊藤一男

大竹市小方町黒川54

人 三菱レイヨン株式会社 **创出** 東京都中央区京橋2の8

清水喜三郎 代表者

代 理 弁理士 田村武敏

発明の詳細な説明

本発明は、光・熱および酸化に対して安定なポ リオレフイン組成物に関するものである。

一般に、ポリオレフイン特にポリエチレン、ポ リプロピレンは優れた機械的性質を有しているの 20 で繊維、フイルムその他の成形材料として極めて 有用なものであるが、反面加工時の熱酸化により、 あるいは製品にした場合の光、熱などにより着色 したり劣化したりするなどの大きな欠点を有して いるために、その実用性が著しく阻害されている現 25 ン組成物を要旨とする第1の発明とポリオレフィ 状である。

従つて、従来からこれらの劣化現象を防止する ために種々の方法が提案されており、例えば繊維 の場合にはポリオレフインに予め 適 当 な 抗酸化 削、パーオキサイド分解剤および光安定剤などを 30 要旨とする第2の発明とからなり、本発明のポリ 添加して繊維化する方法が行われているが、この 方法の場合一般市販の大部分の安定剤は各種処理、 例えば熱水処理、加熱蒸気処理、精練あるいはド ライクリーニング処理などによつて繊維中から逃 散ないし溶出して繊維としての永久的定性が確保 35 リーニング処理などによる安定剤の脱落のない安 できないという致命的な欠点がある。

そこで、本発明者等は、上述のような現状に鑑 み、これらの欠点を改良するために、特にポリオ

レフイン成形物からの逃散ないし溶出の少ない効 果的な安定剤の開発に留意しながら鋭意研究中の ところ、本発明に到達したものである。

2

すなわち、本発明は、一般式:

15 (但し、式中 R. . R. は水素またはメチル基、R. . Rs はいずれか一方が水素または両方ともC1 C18のアルキル基、

たは-CH₂O-、nは0または1,2,3の整数 で示される構成単位を有する平均重合度 5~200 のフェノール基含有重合体をポリオレフインに対 し 0.01~20重量%混合してなる安定なポリオレフイ ンに対して上述のフエノール基含有重合体 0.0 1 ~20重量%を硫黄またはセレンまたはリンを有 するパーオキサイド分解剤の少なくとも1種とと もに 混合してたる 安定な ポリオ レフイン 組成物を オレフイン組成物の場合は含有された前記フェノ ール基含有重合体の独特の作用によりポリオレフ インの性能を何ら低下させることなく安定性を向 上させると共に製造時の熱処理、精練、ドライク 定性良好なポリオレフイン成形物が容易に得られ るのである。

本発明の場合は前記付加重合体が極めて重要な

役割を演じているが、このポリマーは1個の分子 内にフェノール基を多数有していることを特徴と するものであり、これを具体的に合成するには一 般式:

$$CH_{2} = 0$$

$$CH_{2} = 0$$

$$X$$

$$CH_{2} - CH - CH_{2}$$

$$O$$

(但し、式中R₁、Xは前記一般式の場合と同じ) で示されるエポキシ基を有する単量体の少なくと も1種から得られる平均重合度5~200の重合 体または上記単量体の少なくとも1種と他のビニ ル単量体とを併用して得られる平均重合度5~ 200の共重合体と一般式

HO -
$$(OH_2)_n$$
 - $OONH$ - R_4

(但し、式中Ro, Ra, Ru, nは前記一般式の場 合と同じ) で示される化合物の少なくとも 1種を 溶剤存在下あるいは非存在下で100~300℃ 合物をポリオレフイン存在下で100~300℃ の温度に加熱して目的する付加生成重合体を得る こともできる。

本発明において用いられる前記一般式(I)で示さ ついて例示すると、市販のグリシジルアクリレー ト、グリシジ ルメタクリレート、アリルグリシジ ルエーテル、Pーグリシジルスチレン、スチレン -P-グリシジルエーテルなどから得られる平均 基を有する単量体とアクリレート、メタクリレー ト、スチレン、酢酸ピニル、ビニルピリジンなど .との平均重合度5~200の共重合体と下記に示 すような化合物との付加生成重合体であり、これ 3級プチルー5ーメチルー4ーヒドロキシベンズ アミド)フエノール、4-(3-第3級プチルー 4ーヒドロキシペンズアミド)フエノール、4ー (3,5-ジ第3級プチルー4-ヒドロキシベン メアミド) フエノール、 4ー(3-第3級オクチ 45 分子量が大であるために溶剤に対する溶解性ない

ルー 6ーメチルー4ーヒドロキシペンズアミド) フエノール、4-(3,5-ジ第3級プチルー4 ーヒドロキシベンズアミド) ー 3 ーメチルーフエ ノール、3ー(3.5ージ第3級プチルー4ーヒド 5ロキシペンズアミド)フエノール、3ー(3.5ー ジ第3級プチルー4ーヒドロキシベンズアミド) - 4 - メチルーフエノール、4 - (3-第3級プ チルー4ーヒドロキシフエニルアセトアミド)フ エノール、 4-(3.5-ジ第3級プチルー4-10 ヒドロキシフエニルアセトアミド)フエノール、 4-(3-第3級オクチルー6-メチルー4-ヒ ドロキシフエニルアセトアミド)フエノール、4 -(3,5-ジ第3級プチルー4-ヒドロキシフ エニルアセトアミド)-3-メチルーフエノール、 153-(3,5-ジ第3級プチルー4-ヒドロキシ フェニルアセトアミド)フエノール、4-(3-第3級プチルー4ーヒトロキシフエニルプロピオ ンアミド) フエノール、4-(3,5-ジ第3級 プチルー4ーヒドロキシフエニルプロピオンアミ 20 ド)フエノール、 4ー(3ー第3級オクチルー6 ーメチルー4ーヒドロキシフエニルプロピオンア ミド)フエノール、4-(3,5-ジ第3級プチ ルー 4 一ヒ ドロキシフエニルプロピオンアミド) - 3 - メチルーフエノール、3-(3,5-ジ第 の温度に加熱するのみでよく、また上記両者の化 25 3 級プチルー 4 ーヒドロキシフエニルプロピオン アミド)フエノール、4-(3-第3級プチルー 4-ヒドロキシフエノニルプチルアミド)フエノ ール、4ー(3,5ージ第3級プチルー4ーヒド ロキシフエニルプチルアミド)フエノール、4一 れる構成単位を有するフエノール基含有重合体に 30 (3 -第3級オクチルー6ーメチルー4ーヒドロ キシフエニルプチルアミド)フエノール、4ー (3,5-ジ第3級プチルー4-ヒドロキシフエ ニルフチルアミド)ー3ーメチルーフエノール、3ー (3.5-ジ第3級プチルー4-ヒトロキシフェ 重合度 5~200の重合体あるいは上記エポキシ 35 ニルプ チ ル ア ミド)フエノールなどであり、こ れらの化合物は1種のみならず2種以上組合わせ て使用することもできる。

本発明における第1の発明の場合は上述のフェ ノール基含有重合体をポリオレフインに対して混 に使用される化合物としては例えば4-(3-第 40 合させることにより、ポリオレフインの有する前 述のような本質的な欠点を改良することに成功し たものであり、その作用機構については未だ充分 明らかではないが、一般市販の比較的低分子量安 定剤と比較し、本発明のフエノール基含有重合体は

し逃散性が低下し、そのために製造時の熱処理、 精練、ドライクリーニング処理などによる安定剤 の脱落のない安定性良好なポリオレフイン成型物 が得られるものと考えられる。

なお、上記フエノール基含有重合体の使用量は ポリオレフインに対し 0.01~20重量%の範囲 が好ましい。

第2の発明は、第1のの発明における前述のフ エノール基含有重合体と硫黄またはセレンまたり ンを有するポリオレフイン用パーオキサイド分解 10 (3 . 5 ージ第 3 級プチルー 4 ーヒドロキシフエ 剤の少なくとも1種とを併用して、それらの相乗 作用によりポリオレフインの安定化効果をさらに 大きく助長させたものであり、この場合のパーオ キサイド分解剤の使用量はポリオレフインに対し 0.005~10重量%、特に0.01~5重量%の 15 したのち、270℃で溶触紡糸し、次いで130 節用が好適である。

次に本発明のフエノール基含有重合体と併用し て効果の差しいパーオキサイド分解剤は下記のよ うなものである。

えば(ACC社製; DLTDF)、ジステアリル3. 3-チオジプロピオネート (例えばACC 社製: DSTDP)、トリオクタデシルホスフアイト(例 えばHOOKer 社製:TCP)、 N . Nージプチル Accel BZ)、ドデシルセレナイド(例えば自社 製:MR-1014)

なお第1、第2の発明とも光安定剤や酸化チタ ンなどのツャ消し剤や染色性改良その他の目的の た本発明のフェノール基含有重合体、パーオキサ イド分解剤その他の添加剤などは通常の方法、すな わちプレンダー、ミキサー、ニーダー、ロール等によ りポリオレフィンに簡単に混合させることができる。

たお本発明におけるポリオレフインとはエチレ 35 ン、プロピレン、プテンー1、3ーメチルプテン -1,4-メチルペンテンー1、インプテンの単 独重合体あるいはプタジエンのようなジオレフイ ンとの共重合体などを広く指称するものである。

以上説明したように、本発明のポリオレフイン 40 組成物の場合は、前述した一般式印で示される構 成単位を有する平均重合度5~200のフエノー ル基含有重合体の独得の作用によりポリオレフイ ンの性能を何等低下させることなく安定性を向上

リーニング処理などによる脱落のない安定性良好 なポリオレフイン成形物が簡易に得られるので、 本発明の出現は斯業の今後の発展に大きく貢献す るものである。

5 以下、具体的な実施例により本発明を更に詳細 に説明する。

実施例 1

平均重合度約80のグリシジルメタクリレート /スチレン(重量比50/50)共重合体と4ー ニルプロピオンアミド)フエノールとを付加され て得られたエポキシ基への付加率が92%である フエノール基重合体を未変性ポリプロビレン粉末 に1.5重量%混合し、220℃でチップ状に成型 てで延伸してポリプロピレン原糸を得た。

このポリプロピレン原糸をスコアロール+400 (花王石ケン株式会社製、非イオン界面活性剤) (0.4*9/l*)、ピロリン酸ソーダ(0.1*9/l*)浴 ジドデシル3,3 ーチオジブロビオネート (例 20 比1:5 0の谷中 7 0 ℃で1時間処理してから水 洗して精練糸を得、また該原糸をテトラクロルエ チレン中、浴比1:50で32で20分間処理し てドライクリーニング糸を得た。

なお、比較のために上記安定剤の代わりに RA シチオカルパメート亜鉛塩(例えば川口化学製: 25 -1076(ガイギー社製:フエノール系安定剤) を用いて 0.5 重量%混合し、同様に紡糸、延伸、 後処理して原糸、精練糸、ドライクリーニング処 理糸をつくり、これらの試料について140℃の 熱風循環式乾燥器中で加速劣化試験を行つたとこ ための添加剤を混合せしめても差し支えなく、ま 30 ろ、劣化開始時間(li r)について第 1 表のよう な結果が得られた。

表

5	処理 _{糸別} 安定剤系	原糸	精練糸	ドライクリ ーニング処 理糸
	なし	2	2	2
כ	本発明のフェノー ル基含有重合体系	88	84	82
	RA-1076	78	46	. 28

上述の第1表の結果よりしても、本発明の組成 物から得られる繊維は著しく酸化安定性が向上す せしめると共に製造時の熱処理、精練、ドライク 45 ると共に、精練、ドライクリーニング処理しても

20

安定性の低下はほとんどなく総合的に優れている ことが明瞭に認められた。

実施例 2

未変性ポリプロピレン粉末に安定剤として、 DLTDP 0.3 重量%単独および DLTDP 0.3 重量 5 1 %と実施例1で使用したフェノール基含有重合体 1 重量%との混合系をそれぞれプレンドし実施例 1と同様に紡糸、延伸、後処理して得られた試料 について140℃の熱風乾燥機中での劣化開始時 間(hr)を測定したところ第2表のような結果 10 が得られた。

表

処理 _{糸別} 安定剤系	原糸	精練糸	ドライクリ ーニング処 理糸
DLTDP系	18	8	4
DLTDP +実施例 1 のフェノール基含有 重合体系	142	.136	130

第2表の結果よりしても、本発明の化合物にパ ーオキサイド分解剤を併用すると相乗作用的に働 きその効果が顕著に向上することが明瞭に認めら れた。

応用例

第2表に示すような種々の重合度を有するグリ ンジルアクリレート重合体と4-(3.5-ジ第 3級プチルー 4ーヒトロキシフエニルプロピオン アミド)フェノールとの付加生成重合体を未変性 30 を 0.0 1~ 2 0 重量%混合してなるポリオレフイ ポリプロピレンに 1.0 重量が配合し、実施例1と 同様にして原糸を得た。得られた原糸を実施例1 と同様にして加速劣化試験を行つた結果を第3表 に示す。

実験 66	付加生成重 合体の平均 重合度	付加生成重 合体の硫黄 含有率(%)	劣化開始時 間(時間)
1	5 0	8.9	7 2
2	120	9.0	68
3	580	8.9	· 18
· 4	1400	9.3	4

第3表中実験 63,4は本発明の比較例である。 第3表の結果より本発明によつて得られる組成物 は優れた安定性を有することが分る。

特許請求の範囲

ポリオレフイン対し一般式:

(但し、 R_1 , R_2 は水素またはメチル基、 R_2 , Rs はいずれか一方が水素または両方ともOi~ Ciaのアルキル基、Xは

1,2,3の整数)で示される構成単位を有する 平均重台度5~200のフエノール基含有重合体 ン組成物。

2 ポリオレフインに対し一般式

10

(但し、 R_1 、 R_4 は水素またはメチル基、 R_2 。 R_3 はいずれか一方が水素または両方とも C_1 \sim C_{16} のアルキル基、Xは

たは1,2,3の整数)で示されている構成単位

を有する平均重合度 5~200のフェノール基含 有重合体を0.01~20重量%混合した系に、さ らに硫黄またはセレンまたはリンを有するパーオ キサイド分解剤の5ちの少なくとも1種を添加し 5 ているポリオレフイン組成物。